

## 80. Herstellung und Eigenschaften einiger hydrocorphinoider Nickel(II)-Komplexe<sup>1)</sup>

von Alexander Fässler, Andreas Pfaltz, Peter Michael Müller<sup>2)</sup>, Saleem Farooq<sup>3)</sup>, Christoph Kratky<sup>4)</sup>,  
Bernhard Kräutler und Albert Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

(23. II. 82)

---

### Preparation and Properties of Some Hydrocorphinoid Nickel(II)-Complexes

#### Summary

Corphin derivatives synthesized earlier in our laboratory have been used for the preparation of tetrahydro- and hexahydrocorphinoid nickel(II)-complexes containing novel chromophore systems. The UV./VIS. and <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR. spectral data of these complexes were relevant to the structure determination of Factor F430 described in the following paper.

---

Vor mehr als einem Jahrzehnt wurden in unserem Laboratorium Vertreter des Corphin-Ligandensystems synthetisiert [2–7]<sup>5)</sup> (vgl. *Schema 1*). Jene Synthesen waren durch die aus damaliger corrinchemischer Sicht attraktive Vermutung ausgelöst worden, dass dieses bis dahin unbekannte porphyrinisch-corrinische Ligandensystem eine Rolle bei der Biosynthese des Corrinrings von Vitamin B<sub>12</sub> spielen könnte. Gezielte Versuche zur Auffindung einer entsprechenden reduktiven Corphin → Corrin-Ringkontraktion bei Modell-Corphinderivaten des Typs 2 sind dann allerdings erfolglos geblieben. Die wichtige (und damals überraschende) Entdeckung von *Shemin* [11] und *Scott* [12] aus dem Jahre 1972, wonach bei der Biosynthese des Vitamins B<sub>12</sub> das Uroporphyrinogen(III)-*meso*-C-Atom zwischen den Ringen A und D auf dem Wege von Uroporphyrinogen(III) zur Cobyrinsäure nicht zum C-Atom der angulären Methylgruppe am Ring A des Corrinensystems wird, sondern vielmehr verloren geht, hat dann das Interesse am Strukturtyp der Corphine zeitweilig in den

---

<sup>1)</sup> Diese Mitteilung enthält u. a. Ergebnisse aus den Dissertationen von A. Fässler [1] und P. M. Müller [2], wo sich auch weitere experimentelle Angaben finden.

<sup>2)</sup> Doktorat ETHZ 1969–73; z. Z. F. Hoffmann-La Roche AG, Basel.

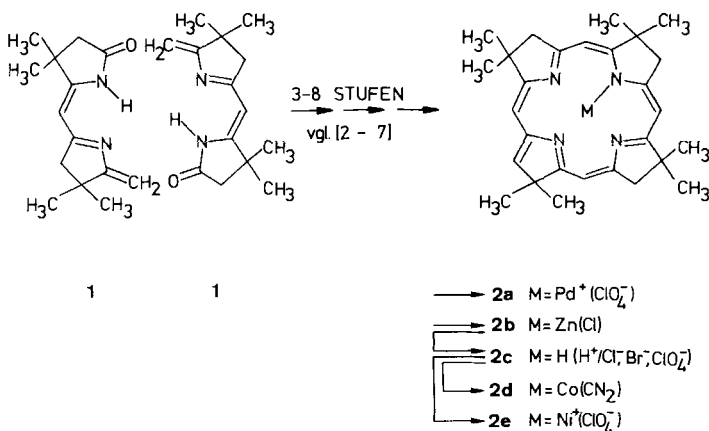
<sup>3)</sup> Postdoktorat 1972–73; z. Z. Ciba-Geigy AG, Basel.

<sup>4)</sup> Institut für physikalische Chemie der Universität, Heinrichstrasse 28, A-8010 Graz (Österreich).

<sup>5)</sup> Über den *Stevenschen* Zugang zu **2e** vgl. [8], über die *Inhoffenschen* Corphin-Arbeiten vgl. [9] und über die *Scheffoldsche* Synthese von 5,10-Diazacorphin-Analoga vgl. [10].

Hintergrund treten lassen<sup>6)</sup>. Dies hat sich in jüngster Zeit geändert, und zwar aus mehreren, ehemals nicht voraussehbaren Gründen: Zum einen weisen neue chemische [13] und biosynthetische [14] [15] Versuchsergebnisse auf die Möglichkeit hin, dass die Vitamin B<sub>12</sub>-Biosynthese über den Zwischenprodukttyp eines sog. «Dihydrocorphinols» [13] verläuft. Zum andern ist kürzlich mit der Porphyrinogen  $\rightleftharpoons$  Pyrrocorphinat-Tautomerisierung [16] [17] ein auffallend einfacher, sozusagen «natürlicher» synthetischer Zugang zu Corphinoïden aufgefunden worden. Schliesslich sind die in der nachstehenden Mitteilung [18] beschriebenen Untersuchungen des sog. Faktors F430 aus methanogenen Bakterien [19] [20] geeignet, die Strukturfamilie der Hydrocorphinoïde ins chemische Rampenlicht zu rücken. Im Zuge dieser Strukturermittlung haben wir auf einer Suche nach dem Chromophortyp, der das UV./VIS.-Spektrum von Faktor F430 aufweisen würde, mehrere bislang unbekannte hydrocorphinische und hydrocorrinsische Nickel(II)-Komplexe hergestellt. Dabei konnten wir auf früher durchgeführte [2], jedoch damals nicht veröffentlichte Beobachtungen über die Reduktion von Corphin-Derivaten zurückgreifen. Jene Ergebnisse werden hier mit neu hinzugekommenen zusammenfassend mitgeteilt. Wir beschränken uns dabei auf Nickel(II)-Komplexe<sup>7)</sup>, da es sich beim Faktor F430 um einen solchen handelt [20]. Von mehreren der hier beschriebenen Komplexe haben sich die UV./VIS.- und NMR.-spektroskopischen Eigenschaften

Schema 1



6) Das erwähnte *meso*-C-Atom spielte in der ursprünglichen Hypothese einer reduktiven Corphin → Corrin-Umwandlung die Rolle des Vorläuferatoms für die anguläre Methylgruppe am Ring A des Corrins, vgl. eine Formulierung in [6], S. 13.

7) Obwohl bis in die jüngste Zeit (d. h. vor Faktor F430 [20]) das Nickel in der Chemie der natürlichen Porphinoïde und Corrinoïde keinerlei Rolle spielte, ist ein grosser Teil der Entwicklungen in der Corrinsynthese von Beginn an [21] an Nickel(II)-Komplexen realisiert worden. Die Gründe hierfür sind: Stabile Wertigkeit des Nickel(II)-Ions, Lichtbeständigkeit der Ligandchromophore in Gegenwart des koordinierenden Nickel(II)-Ions (vgl. z. B. [22]), meist hohe Kristallisationsfreudigkeit der Nickel(II)-Komplexe, Diamagnetismus der (meist) quadratisch-planaren corrinoiden und corphinoiden Nickel(II)-Komplexe und damit normale Charakterisierbarkeit der Komplexe durch NMR.-Spektroskopie.

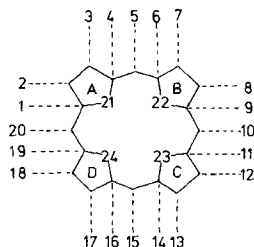
als willkommene Bezugsdaten für die in der nachstehenden Mitteilung beschriebene spektroskopische Strukturanalyse erwiesen.

Von allen seinerzeit [2] angestellten Versuchen zur reduktiven Umwandlung von Corphinderivaten des Typs **2**<sup>8</sup>) zeigte die Umsetzung des Nickel(II)-corphinats **2e** mit Zink und Essigsäure/Methanol 1:1 das weitaus einheitlichste Reaktionsbild: Unter sorgfältig kontrollierten Reaktionsbedingungen (vgl. [2], S. 132) bildete sich praktisch quantitativ der 18,19-Dihydro-Komplex **3**<sup>9</sup>), der sich dünnschichtchromatographisch von der Ausgangssubstanz leicht differenziert und in hoher Ausbeute kristallisiert. Die Dihydrostruktur des Reaktionsprodukts war aus seinem UV./VIS.-Spektrum (hypsochrome Verschiebung der beiden Hauptabsorptionsbanden um 11 bzw. 15 nm gegenüber Ausgangssubstanz, vgl. Fig. 1a<sup>10</sup>)), dem Massenspektrum (um 2 Massenzahlen erhöhter Molekular- und Hauptpik) sowie hauptsächlich aus seinem <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum ersichtlich; in letzterem ist eines der vier *meso*-Protonensignale mit  $J=2,5$  Hz dublettisiert und Teil eines *ABXY*-Systems, das die Art der Unterbrechung des Chromophorsystems eindeutig im Sinne der Formel **3** festlegt und die denkbare Alternative (tertiär gebundenes H-Atom neben geminalen Methylgruppen) ausschliesst.

Die «extra-corrinische» Doppelbindung am Ring A in **3** verhält sich erwartungsgemäss nukleophiler als die «intracorrinischen» Mehrfachbindungen des Chromophorsystems. So liess sich **3** durch Umsetzung mit OsO<sub>4</sub> in hoher Ausbeute in ein kristallines Dihydroxyderivat überführen, welches bei Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol in einen Nickel(II)-20-oxo-1,18,19,20-tetrahydrocorphinat-Komplex<sup>9</sup>) der Konstitution **4** (R=H) überging. Es trifft sich, dass wir kürzlich im Zuge von Untersuchungen über die Dihydrocorphinol → Corrin-Um-

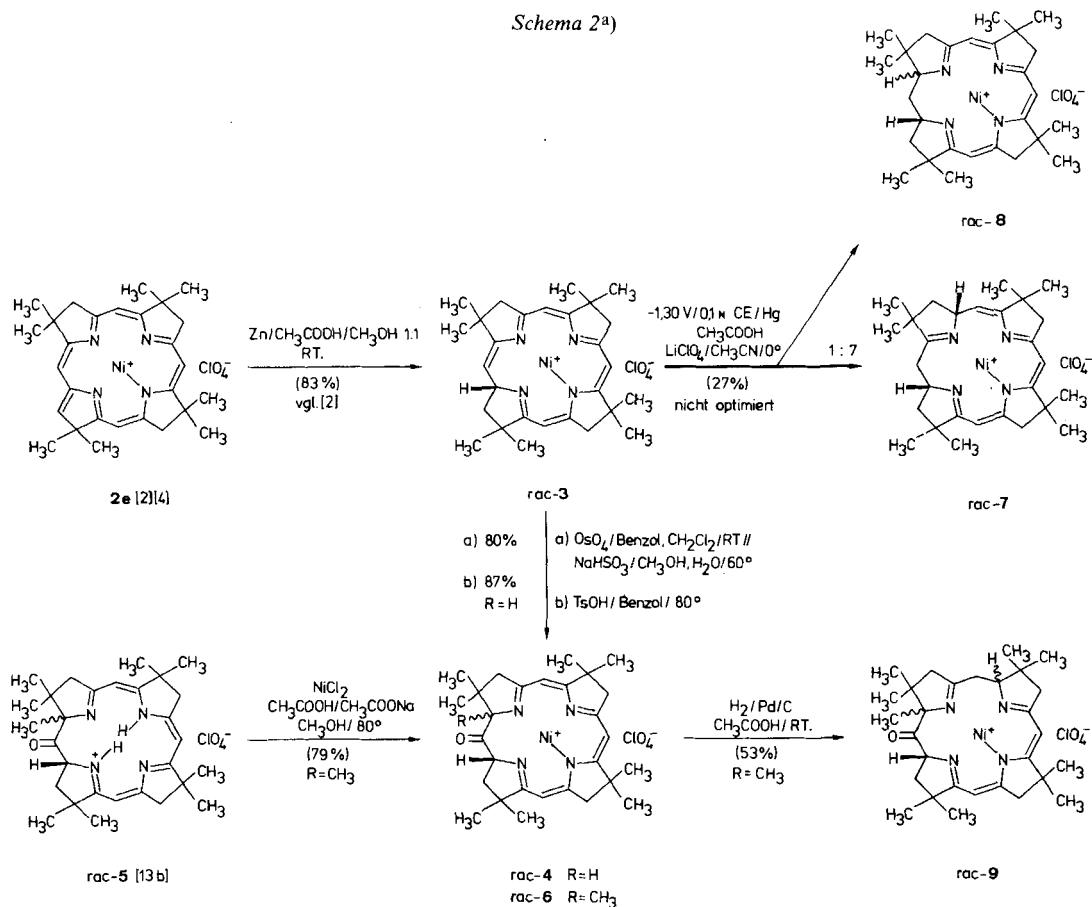
<sup>8</sup>) Orientierende Versuche zur reduktiven Umwandlung des Palladium(II)-corphinats **2a** hatte bereits *W. S. Salmond* (Postdoktorat ETHZ 1968–69) durchgeführt. Die Isolierung eines einheitlichen Dihydroprodukts war damals nicht gelungen. Angaben über folgende, hier nicht beschriebene Reduktionsversuche am Chlorzink-corphinat **2b** finden sich in [2] (S. 41–45 bzw. 135–144): Reduktion von **2b** mit Zink und Essigsäure bei 50° zu kristallinem (Bromo)zink(II)-18,19-dihydrocorphinat, Reduktion von **2b** mit überschüssigem Natriumcyanborhydrid in Trifluoräthanol bei 0°, acidolytische Dekomplexierung des rohen Reduktionsprodukts, Rekompexierung mit Nickel-acetat, chromatographische Reinigung und Isolierung eines kristallinen, sterisch einheitlichen Nickel(II)-1,18,19,20-tetrahydrocorphinats in 24% Ausbeute (vgl. auch *Fussnote 11*).

<sup>9</sup>) Zur Nomenklatur und Gerüstnummerierung vgl. nachstehendes Formelbild und [23].



<sup>10</sup>) Das UV./VIS.-Spektrum von **3** ähnelt weitgehend den Spektren von Nickel(II)-I-methyliden-1,19-secocorrinaten, vgl. z. B. die Fig. 5 in [24], S. 68, sowie Verbindung 20 in [25] und sein in [26] (S. 126) wiedergegebenes UV./VIS.-Spektrum.

Schema 2a)



a) Alle aufgeführten Verbindungen sind in kristalliner Form isoliert worden. Ausbeuteangaben beziehen sich auf kristallines Material.

wandlung [13b] eine Verbindung der Konstitution **5** hergestellt haben, welche ein Ligandensystem aufweist, das zu jenem des Nickelkomplexes **4** homolog ist. Komplexierung von **5** mit Nickel(II)chlorid ergab denn auch das zu **4** (R = H) homologe Nonamethyl-tetrahydrocorphinat **6** (R = CH<sub>3</sub>). Die spektroskopischen Daten von **6** entsprechen strukturgerecht jenen von **4**; dabei sind die UV./VIS.-Spektren unter sich gleich und jenen von Nickel(II)-corrinaten (vgl. z. B. Formel 10 in *Schema 3* und *Fig. 1f*) ähnlich, wie dies die konstitutionelle Identität der Chromophorsysteme fordert<sup>11)</sup>. Für die Entstehungswege beider Nickel-tetrahydrocorphinat **4** und **6** ist

<sup>11)</sup> Die beobachteten Unterschiede in der Detailstruktur der Spektren von **6** und **10** (*Fig. 1e* und *1f*) sind in Anbetracht der unterschiedlichen Detailgeometrie von 1,18,19,20-tetrahydrocorphinoidem und corrinoidem Ligandensystem plausibel. Vgl. hierzu auch das in *Figur 1b* wiedergegebene UV./VIS.-Spektrum von **8**, dem 20-Desoxo-Analogen von **4**. Ein in [2] (S. 140) beschriebenes, zu **8** vermutlich diastereomeres Nickel(II)-1,18,19,20-tetrahydrocorphinat (vgl. *Fussnote 8*) zeigt in seinem UV./VIS.-Spektrum Hauptabsorptionsmaxima bei 320 ( $\epsilon = 22700$ ) und 445 (10700) nm (Äthanol).

anzunehmen, dass sie bezüglich der Bildung der zwei möglichen Produkt-Diastereomeren thermodynamisch kontrolliert sind. Dementsprechend ist in beiden Synthesen nur ein Diastereomer angetroffen worden. Vermutlich handelt es sich jeweils um das *cis*-Isomer, doch steht ein experimenteller Beweis dafür aus.

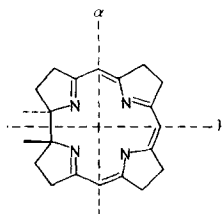
Die von den Nickelkomplexen **3** und **6** ausgegangenen Reduktionsexperimente sind im Hinblick auf das Strukturermittlungsproblem Faktor F430 durchgeführt worden. Die erstmals von *Thauer* geäußerte Vermutung<sup>12)</sup>, dass es sich in diesem bakteriellen Naturstoff um den Nickel(II)-Komplex eines corrinähnlichen Ligandensystems handeln könnte, beruhte u. a. auch auf der partiellen Ähnlichkeit seines UV./VIS.-Spektrums mit jenem von Nickel(II)-corrinaten: Die Lage der langwelligen Hauptabsorptionsbande von Faktor F430 ( $\lambda_{\max} = 430$  nm [20]) stimmt mit jener im Spektrum von synthetischen Nickel(II)-corrinaten<sup>13)</sup> praktisch überein. Ein wichtiger Unterschied findet sich jedoch in der UV.-Region der Spektren: Nickel(II)-corrinat zeigen im Bereich 300–320 nm eine Absorptionsdoppelbande, deren Intensität charakteristisch höher ist als jene der VIS.-Absorptionsbande um 430 nm; demgegenüber ist das Spektrum von F430 durch die VIS.-Bande dominiert, und die Bande im UV.-Bereich (um 280 nm) ist im Vergleich zum Nickelcorrinat-Spektrum hypsochrom verschoben und von etwas geringerer Intensität. Dies liess uns unter Rückgriff auf die in der Literatur [28] zugeordnete Polarisationsrichtung der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Banden<sup>14)</sup> im Corrin-Spektrum vermuten, dass der F430-Ligand einen verkürzten Corrinchromophor besitzt (vgl. auch [20a]), und zwar derart, dass die Verkürzung sich strukturell vorwiegend in der Polarisationsachse der  $\gamma$ -Bande auswirkt<sup>14)</sup>.

Elektrochemische Reduktion des Nickel(II)-18,19-dihydrocorphinat-perchlorats **3** bei dessen Halbwellen-Potential in Acetonitril in Gegenwart von Essigsäure an einer Quecksilberkathode ergab als Reaktionshauptprodukt das Nickel(II)-*cis*-4,18,19,20-tetrahydrocorphinat (**7**<sup>9)</sup>), das nach chromatographischer Reinigung (mit

<sup>12)</sup> Privatmitteilung von Prof. R. K. *Thauer*, Universität Marburg, vgl. auch [20a].

<sup>13)</sup> UV./VIS.-Spektrum von Nickel(II)-1,8,8,13,13-pentamethylcorrinat-chlorid in Äthanol: 242 (log  $\epsilon = 4,13$ ), 302 (4,27)/316 (4,27), 428 (4,04) nm [27]; vgl. auch das in *Figur 1f* wiedergegebene UV./VIS.-Spektrum des Nickel(II)-corrinats **10**.

<sup>14)</sup> Bei 4,5- und 1,19-Secocorrinoiden beobachtet man das typisch corrinoides Spektralbild «intensivere UV.- und schwächere VIS.-Absorptionsbande» ( $\gamma$  bzw.  $\alpha$ -Bande) immer dann, wenn der Ligand quasi-makrocyclisch komplexiert ist; nicht-komplexierte Secocorrinoid-Liganden zeigen demgegenüber in der Regel das inverse Spektralbild «schwache UV.- und intensivere VIS.-Bande» (vgl. z. B. [24], S. 70). Dieses Verhalten entspricht der Vorstellung, dass bei den zuletzt genannten Komplexen die Liganden in gestreckterer Konformation (eventuell auch Konfiguration) vorliegen, was einer Verkürzung in der Polarisationsachse der  $\gamma$ -Bande entspricht (vgl. nachstehende *Figur*). Zur Klassifikation  $\alpha, \beta, \gamma$  der Absorptionsbanden von Corrinoiden vgl. [29].



NaClO<sub>4</sub> imprägnierte Kieselgelplatten, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther 1:10) als (nicht ganz einheitliches) Perchlorat in hellroten Kristallen isoliert wurde. Sein 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum legte zusammen mit dem Elektronenspektrum die Konstitution fest, und die zur Konstitutionsbestätigung und Konfigurationsbestimmung im *Grazer Laboratorium* durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (vgl. *Fig. 2*) wies die *cis*-Konfiguration der beiden tertiären H-Atome an C(4) und C(19) nach. Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum liessen sich die Multiplette der beiden tertiären Ringprotonen mittels Entkopplungsexperimenten eindeutig zuordnen (vgl. *Exper. Teil*), das dublettoide C(4)-Protonensignal tritt bei 4,82 ppm, das dublettiiert-triplettoide Signal des C(19)-Protons bei 3,35 ppm auf. Das letztere erscheint bei unerwartet hohem Feld (die entsprechenden Protonensignale von **8** und **10** liegen um 4,5 ppm); das Stereo-Strukturbild in *Figur 2a* zeigt, dass sich das besagte Proton im Abschirmkegel der Imin-doppelbindung im Ring A befindet. Am <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum (vgl. *Tabelle*) ist die charakteristische Tieffeldposition (193 ppm) des Imin-C-Atoms C(1) relativ zu den Signalpositionen der entsprechenden Chromophor-Imin-C-Atome erwähnenswert.

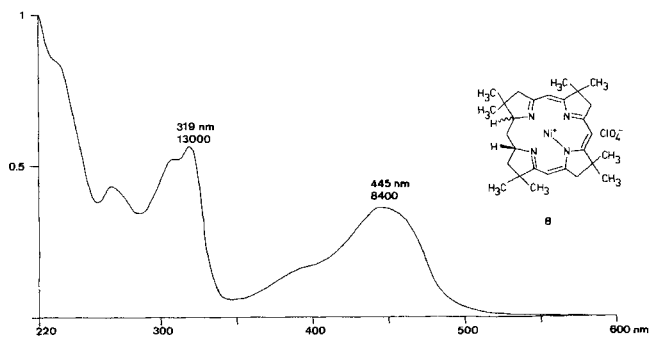
Einem Nebenprodukt, das in der elektrochemischen Reduktion von **3** ebenfalls in kristalliner Form, jedoch nur in geringer Menge, isoliert wurde, schreiben wir aufgrund des Massenspektrums sowie des UV./VIS.- (vgl. *Fig. 1b*) und <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrums die Konstitution **8** zu: Im 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum finden sich drei *meso*-Vinylprotonensignale, alle als Singulette (6,03/5,87/5,83 ppm), nebst den Multipletten von zwei Methin-Protonen (an C(1) und C(19); 3,84 bzw. 4,54 ppm), die beide mit Multipletten bei 1,67 und 2,13 (H<sub>2</sub>C(20) gekoppelt sind<sup>15</sup>).

Die in den *Figuren 1a–1c* reproduzierten UV./VIS.-Spekten des Dihydrocorphinats **3** und der beiden isomeren Tetrahydrocorphinat **7** und **8** illustrieren – nebst den zugehörigen hypsochromen Verschiebungen der VIS.-Bande (458 → 445 → 432 nm für **3** → **8** → **7**) und UV.-Bande (333 → 319 → 306 nm) – die oben angedeutete Korrelation zwischen Chromophordimension und ungefährem Intensitätsverhältnis der UV.- und VIS.-Bandenbereiche: Bei dem entlang der Polarisationsachse der  $\gamma$ -Bande um eine Doppelbindung verlängerten Corrinchromophor von **3** beträgt dieses Intensitätsverhältnis  $\epsilon_{UV}/\epsilon_{VIS} = 3,0$ , hingegen 1,5 beim Corrinchromophor von **8** und 1,0 bei dem um eine Doppelbindung verkürzten Corrinchromophor von **7**. Fortgesetzt ist dieser Trend beim Nickel(II)-hexahydrocorphinat **9** (vgl. *Fig. 1d*), dessen Chromophor durch die Unterbrechung an der Stelle C(5)/C(6) gegenüber jenem von **7** um eine weitere Doppelbindung entlang der Polarisationsachse der  $\gamma$ -Bande gekürzt ist (und demzufolge eine sozusagen noch «gestrecktere» Form aufweist): Hier ist die Intensität der VIS.-Bande nunmehr ungefähr doppelt so hoch wie die UV.-Bande ( $\epsilon_{UV}/\epsilon_{VIS} = 0,6$ )<sup>16</sup>.

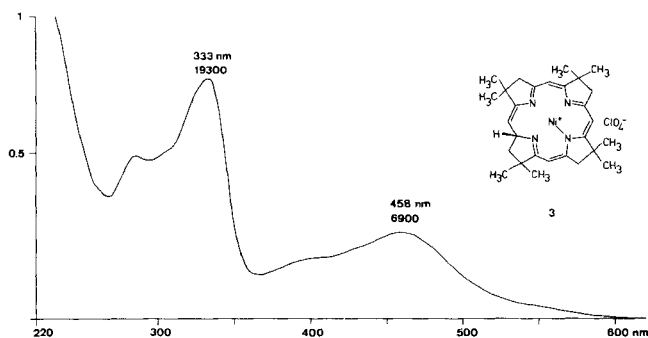
Verbindung **9** ist durch katalytische Hydrierung des Nickel(II)-20-oxo-tetrahydrocorphinats **6** mit Pd/C in Eisessig erhalten worden; sie ist das einzige beobachtete Reaktionsprodukt (nach Chromatographie an NaClO<sub>4</sub>-imprägnierten Kieselgelplatten als kristallines Perchlorat isoliert). Im 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum treten die durch den Chromophorunterbruch neu auftretenden (-CH<sub>2</sub>CH<)-Signale als *ABX*-System auf ( $\delta_A = 3,10$ ;  $\delta_B = 2,43$ ;  $\delta_X = 4,71$  ppm;  $J_{AB} = 18$ ;  $J_{AX} = 2$ ;  $J_{BX} = 9,5$  Hz); dies entspricht einer Hydrierung an der Stelle C(5)/C(6) und nicht an der hierzu zwar elektronisch, jedoch nicht sterisch äquivalenten Stelle C(14)/C(15). Ein Chromophorunterbruch zwischen den Ringen B und C an C(10)/C(11) ist aufgrund

<sup>15</sup>) Über einen in [2] (S. 140) beschriebenen, vermutlich zu **8** diastereomeren Nickelkomplex vgl. *Fussnoten 8* und *11*.

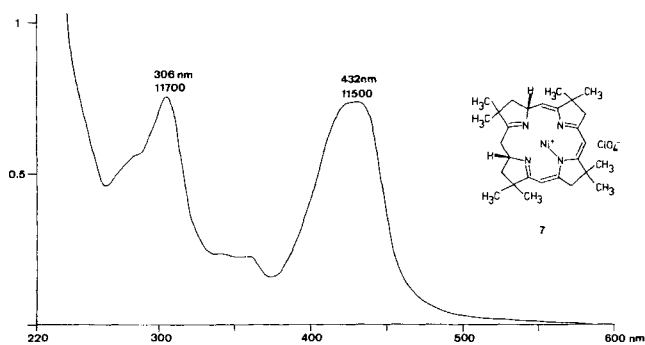
<sup>16</sup>) Leider steht für diese Korrelationsreihe das Desoxo-Analogon des Ligandtyps **9** nicht zur Verfügung. Das  $\epsilon_{UV}/\epsilon_{VIS}$ -Verhältnis für die 20-Oxo-tetrahydrocorphinat **4** und **6** beträgt 1,6.



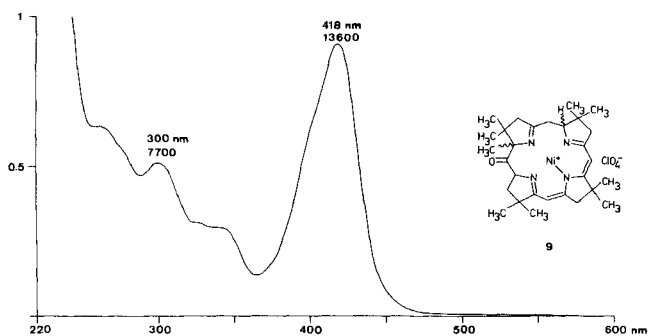
Kurve a (Komplex 3):  
 $\epsilon_{UV}/\epsilon_{VIS} = 3$



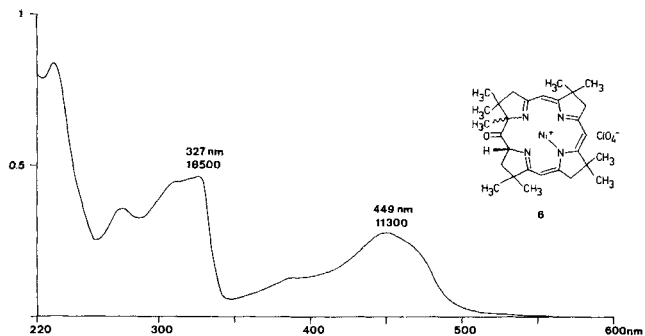
Kurve b (Komplex 8):  
 $\epsilon_{UV}/\epsilon_{VIS} = 1,5$



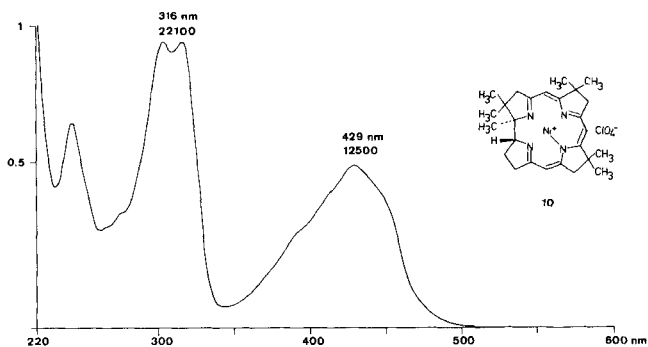
Kurve c (Komplex 7):  
 $\epsilon_{UV}/\epsilon_{VIS} = 1,0$



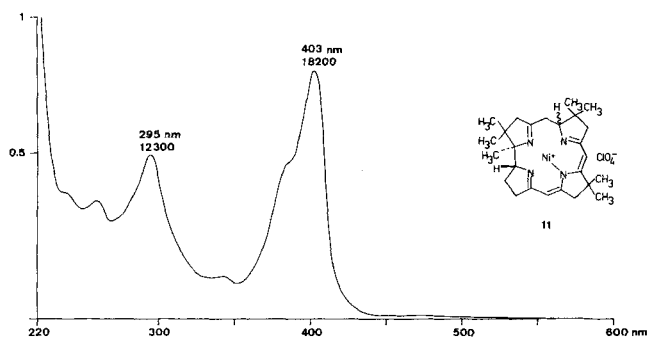
Kurve d (Komplex 9):  
 $\epsilon_{UV}/\epsilon_{VIS} = 0,6$



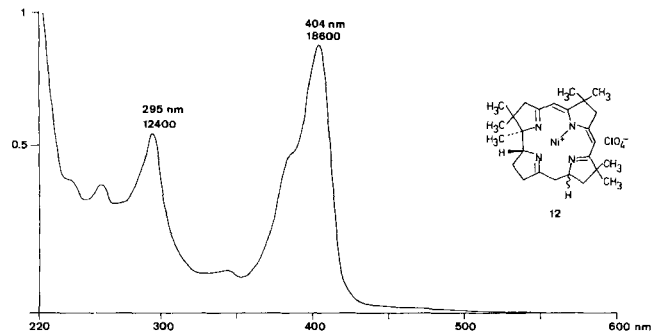
Kurve e (Komplex 6):  
 $\epsilon_{UV}/\epsilon_{VIS} = 1,6$



Kurve f (Komplex 10):  
 $\epsilon_{UV}/\epsilon_{VIS} = 1,8$



Kurve g (Komplex 11):  
 $\epsilon_{UV}/\epsilon_{VIS} = 0,7$



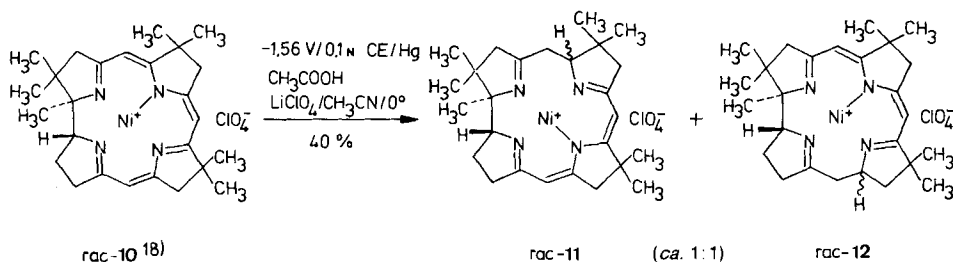
Kurve h (Komplex 12):  
 $\epsilon_{UV}/\epsilon_{VIS} = 0,7$

Fig. 1. Gegenüberstellung der UV./VIS.-Spektren von Nickel(II)-Komplexen ( $c = 2,48-6,65 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$ )



des UV./VIS.-Spektrums auszuschliessen<sup>17)</sup>. Für das konfiguratv einheitliche Hexahydrocorphinat **9** (eines unter vier möglichen diastereomeren Racematen) steht eine schlüssige Konfigurationszuordnung bislang aus.

Schema 3



Als Teil unserer Suche nach verkürzt-corrinischen Chromophorstrukturen war auch die Frage zu stellen, in welchem Ausmass die UV./VIS.-spektroskopischen Eigenschaften solcher Chromophorsysteme in Nickel(II)-Komplexen auf geometrische Unterschiede im Ligandskelett ansprechen. In diesem Zusammenhang war insbesondere die elektrochemische Reduktion des Nickel(II)-1,2,2,7,7,12,12-Heptamethylcorrinat-perchlorats **10**<sup>18)</sup> aufschlussreich (vgl. *Schema 3*). Unter den zur Reduktion des Nickel(II)-18,19-dihydrocorphinats **3** analogen Reduktionsbedingungen bildeten sich ungefähr zu gleichen Anteilen die nach chromatographischer Trennung an NaClO<sub>4</sub>-imprägnierten Kieselgelplatten (Essigester/Toluol 4:1) kristallin isolierten Nickel(II)-dihydrocorrinat **11** und **12**. Ihre Konstitutionszuordnung beruht hauptsächlich auf der Interpretation ihres 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-

Im Hinblick auf die *Fussnote 19* sei hier die <sup>1</sup>H-NMR.-analytische Argumentation der Konstitutionszuordnung für **11** und **12** etwas näher ausgeführt. Durch Vergleich mit dem Ausgangs-Corrinat **10** (vgl. *Exper. Teil*) sowie durch Entkopplungsexperimente lassen sich in den 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektren der beiden Dihydroisomeren die Signale der drei neu hinzugekommenen Protonen lokalisieren. Im Spektrum von **11** liegt das Signal des Methinprotons an C(6) bei 3,74 ppm; es hat die Struktur eines verbreiterten Dubletts ( $J=13$  Hz) und koppelt mit 13 und 3 Hz mit Signalen bei 2,50 bzw. 2,84 ppm. Letztere weisen chemische Verschiebungen auf, welche den Erwartungswerten für *meso*-Methylenprotonen an C(5) entsprechen, und weisen unter sich eine *AB*-Kopplung von 17 Hz auf. Das Signal des Methinprotons C(14) in **12** liegt bei 4,05 ppm, hat eine nicht aufgelöste Multipletstruktur und koppelt mit 12 und 3 Hz mit Signalen bei 2,46 bzw. 3,04 ppm, die ebenfalls unter sich eine Kopplung von 17 Hz zeigen. Darüber hinaus findet sich eine zusätzliche 6-Hz-Kopplung des 4,05-ppm-Signals mit einem Signal bei 2,18 ppm, das (offenbar) einer benachbarten (Ring C) Methylengruppe zugehört (vgl. auch *Fussnote 17*).

<sup>17)</sup> Ein zwischen den Ringen B und C unterbrochener Hexahydrocorphinat- (oder corrinat)-Chromophor müsste ein längstwelliges Absorptionsmaximum um 350 nm aufweisen. Vgl. z. B. [6], S. 89 und [30], S. 108. Im übrigen wäre zu erwarten, dass ein derartig strukturiertes Ligandsystem an der C(9)/N(22)-Ketimid Doppelbindung leicht enaminiert und demzufolge als neutraler (und nicht positiv geladener) Nickelkomplex vorliegen würde.

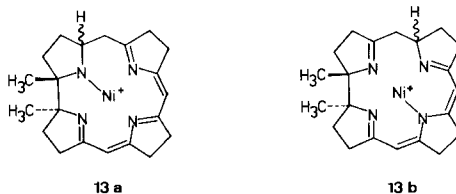
<sup>18)</sup> Hergestellt aus Dicyano-cobalt(III)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrinat [31] nach einer kürzlich in unserem Laboratorium von N. Lewis ausgearbeiteten, demnächst zu veröffentlichenden Vorschrift.

Spektrums; die relative Konfiguration im Bereich des neu gebildeten Konfigurationszentrums bleibt offen<sup>19)</sup>.

Der Vergleich der UV./VIS.-Spektren des Corrinats **10** und der Tetrahydrocorphinat **8** und **6** (Fig. 1f, 1b und 1e) sowie der Spektren der beiden Dihydrocorrinat **11** und **12** mit jenem des Hexahydrocorphinats **9** (Fig. 1g, 1h und 1d) zeigt deutlich, dass in dieser Reihe die Elektronenspektren an sich isoelektronischer Chromophorsysteme recht empfindlich auf konstitutionelle Unterschiede im Ligandsystem (und vermutlich auch auf rein konfigurative Unterschiede; vgl. Fussnote 11) ansprechen. Diese Einsicht war im Zusammenhang mit dem F430-Problem von Bedeutung (vgl. nachstehende Mitteilung).

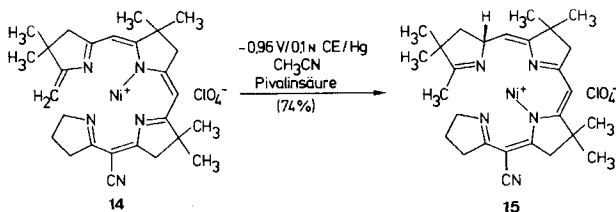
Vom synthetischen (und möglicherweise auch biosynthetischen) Standpunkt aus ist unter allen vorstehend beschriebenen Beobachtungen der Verlauf der elektrochemischen Reduktion des Nickel(II)-18,19-dihydrocorphinats **3** zum 4,18,19,20-Tetrahydrocorphinat **7** der wohl wichtigste experimentelle Befund. Diese bemerkenswerte Art der elektrochemischen 1,4-Reduktion einer endständig-extracorrinischen Chromophordoppelbindung war bereits früher in unserem Laboratorium im Falle der elektrochemischen Reduktion des Nickel(II)-1-methyliden-1,19-secocorrinates angetroffen worden<sup>20)</sup>. Die in der vorliegenden Modellstudie beobachtete

<sup>19)</sup> Im Zuge ihrer Arbeiten zur Synthese von Corrincomplexen durch katalytische Hydrierung von peripher alkylierten Nickel(II)-octadehydrocorrinaten haben *Johnson et al.* [32] verschiedentlich Nickel(II)-dihydrocorrinat isoliert, denen sie aufgrund analytischer und spektroskopischer Daten den Konstitutionstyp **13a** zuordneten.

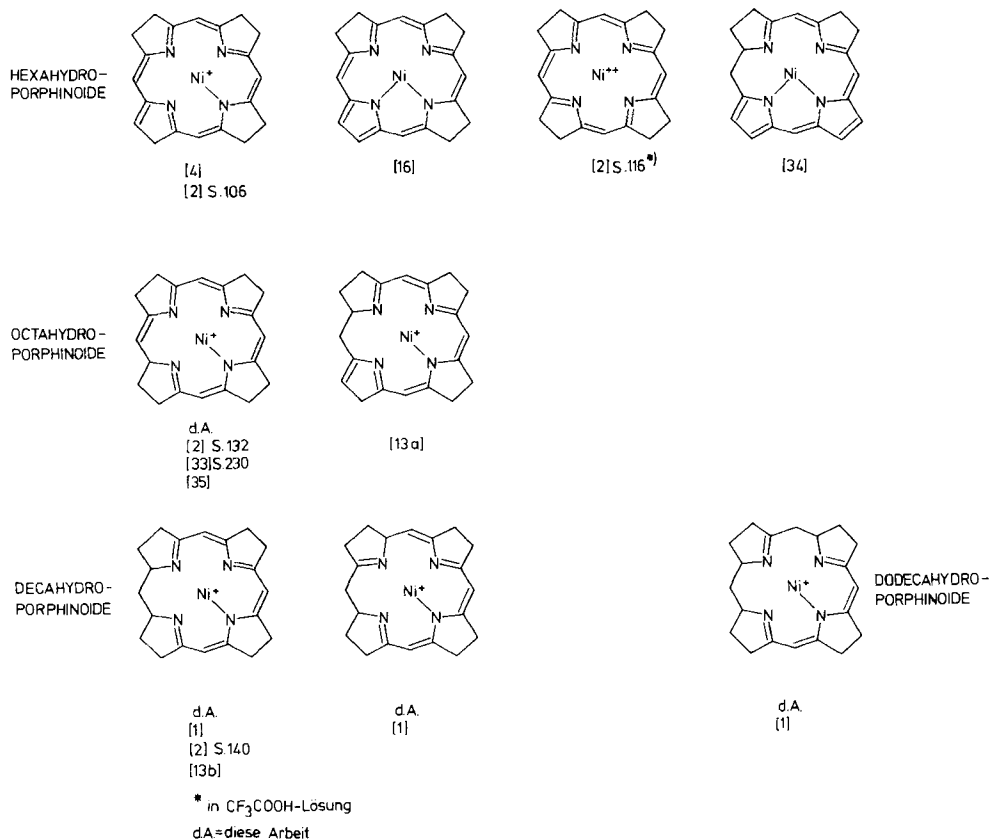


In einer Privatmitteilung (Brief vom 9. 2. 1973 an A. E.) hat Prof. *Johnson* indessen die Vermutung ausgesprochen, dass diese Dihydrocorrinat dem (chemisch ungleich plausibleren) Konstitutionstyp **13b** zugehören könnten. Das in [32a] (S. 2684) reproduzierte UV./VIS.-Spektrum des *Johnson'schen* Nickel(II)-dihydrocorrinats der 1,19-Dimethyl-Reihe ( $\lambda_{\max} = 259/\epsilon = 6970, 293/9290, 340/2860, 400/14830$  nm, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ist den UV./VIS.-Spektren der elektrochemisch erhaltenen Nickel(II)-dihydrocorrinat **11** und **12** (vgl. Schema 3, Fig. 1g und 1h, sowie Tabelle) sehr ähnlich. Wir glauben deshalb, dass Prof. *Johnson's* Korrektur-Vorschlag hohe Chance besitzt, richtig zu sein.

<sup>20)</sup> rac-Nickel(II)-1-methyliden-2,2,7,7,12,12-hexamethyl-15-cyan-1,19-secocorrinat-perchlorat (**14**) [33] ergab bei der elektrochemischen Reduktion in Acetonitril in Gegenwart von 0,1N Tetrabutylammonium-perchlorat und 0,4M Pivalinsäure bei  $-0,96$  Volt (Hg/0,1 N CE) das kristallin isolierte Dihydroprodukt **15** in 74% Ausbeute (Charakterisierung durch Verbrennungsanalyse,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR.- und UV.-Spektrum;  $\lambda_{\max} = 430$  ( $\log \epsilon = 4,18$ ), 363 (3,72), 346 (3,68),  $\nu$ , 303 (4,15), 278 (4,00) nm ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Zur Elektrochemie von diversen Nickel(II)-corrinaten vgl. [33].



Schema 4. Übersicht über die Chromophortypen bisher in der Literatur beschriebener Nickel(II)-corphinat- und Nickel(II)-hydrocorphinat-



Möglichkeit der schrittweise reduktiven Umwandlung des Corphin-Systems zum Konstitutionstyp des 4,18,19,20-Tetrahydrocorphins **7** dürfte für die Chemie des Faktors F430 [18] von unmittelbarem Belang sein.

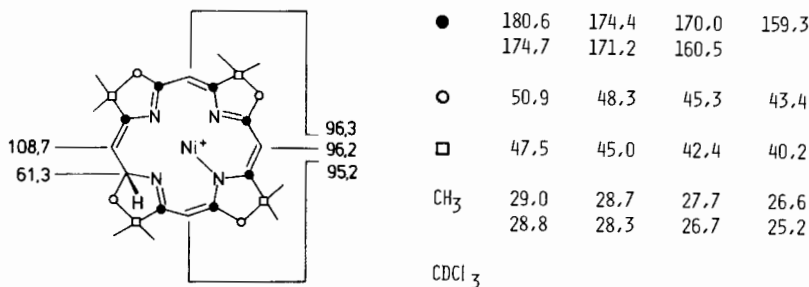
In *Schema 4* sind zur Erleichterung der Übersicht in abstrahierender Form alle jene Chromophorsysteme der Hexa-, Octa-, Deca- und Dodecahydroporphyrinreihe formuliert, welche als unterschiedlich substituierte Ligandsysteme *in Form von Nickel(II)-Komplexen*<sup>21)</sup> in unserem Laboratorium bei dieser oder früherer Gelegenheit bislang angetroffen worden sind.

Herrn Prof. Dr. R. K. Thauer, Universität Marburg, möchten wir für seinen Vorschlag zur Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Chemie von F430 herzlich danken. Die vorliegende Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Ch. K. dankt für Unterstützung dem Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Österreichischen Akademie der Wissenschaften. Herrn Dr. Engelbert Zass danken wir für seine Hilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts.

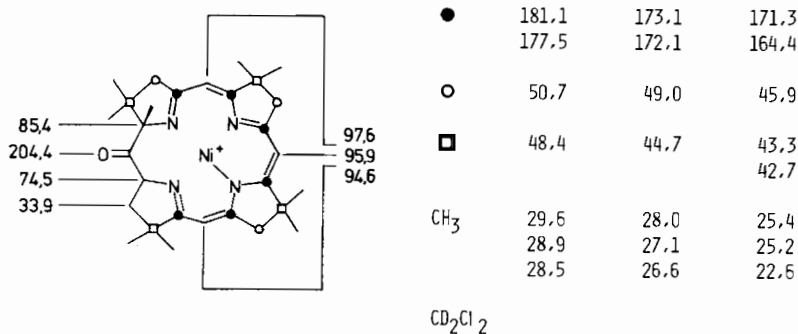
<sup>21)</sup> Die Zusammenstellung beschränkt sich auf Nickelkomplexe, vgl. auch *Fussnote 7*.

**Experimenteller Teil**
*Physikalische Daten hergestellter Verbindungen<sup>22)</sup>*

**Daten von 3.** 168°. – UV./VIS.: 260 (4,03)*S*, 285 (4,12), 303 (4,13)*S*, 333 (4,29), 400 (3,69), 430 (3,77)*S*, 458 (3,84), 550 (3,00)*S*. – IR.: 1630*m*, 1574*s*, 1547*m*, 1518*s*. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,21, 1,22, 1,24, 1,25, 1,26, 1,28, 1,38 und 1,40 (8*s*, 24 H, 8 CH<sub>3</sub>); 1,90 (*d* × *d*, *A* von *ABXY*, *J*<sub>AB</sub> = 13, *J*<sub>AX</sub> = 2, 1 H); 2,20 (*d* × *d*, *B* von *ABXY*, *J*<sub>BX</sub> = 10, 1 H); 2,72 und 2,89 (*AB*-System, *J*<sub>AB</sub> = 18, 2 H); 2,83 (br.) und 2,91 (*AB*-System, *J*<sub>AB</sub> = 16, 2 H); 3,09 (*s*, 2 H); 4,76 (*m*, dublettoid, *X* von *ABXY*, 1 H); 5,27 (*d*, *Y* von *ABXY*, *J*<sub>XY</sub> = 2, 1 H); 5,83 (*s*, 1 H); 5,84 (*d*, *J* = 1, 1 H); 6,11 (*s*, 1 H) (Interpretation: *AB* = H<sub>2</sub>C(18), *X* = HC(19), *Y* = HC(20)). – MS.: 489 (14), 488 (24), 487 (34), 486 (42, *M*<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>), 485 (48), 484 (26, *M*<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>–2 H), 471 (100, *M*<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>–CH<sub>3</sub>).

*<sup>13</sup>C-NMR.-Daten:*


**Daten von 6.** Smp. 232°. – UV./VIS.: 276 (4,16), 312 (4,25)*S*, 320 (4,26)*S*, 327 (4,27), 389 (3,72)*S*, 449 (4,05), 470 (3,96)*S*. – IR.: 1730*m*, 1638*m*, 1575*s*, 1553*m*, 1525*s*. – <sup>1</sup>H-NMR.: 0,96, 1,19 (doppeltes Integral), 1,30, 1,37, 1,39 und 1,40 (7*s*, 24 H, 8 CH<sub>3</sub>); 1,82 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,89 (*d* × *d*, *A* von *ABX*, *J*<sub>AB</sub> = 13, *J*<sub>AX</sub> = 9, 1 H); 2,69 (*d* × *d*, *B* von *ABX*, *J*<sub>BX</sub> = 1, 1 H); 2,84 (*s*, 2 H); 2,97 (*s*, 2 H); 3,01 und 3,07 (*AB*-System, *J*<sub>AB</sub> = 18, 1 H); 5,11 (*d* × *d*, *X* von *ABX*, 1 H); 5,80 (*s*, 1 H); 5,91 (*s*, 1 H); 6,08 (*s*, 1 H). – MS.: 518 (16), 517 (24), 516 (49, *M*<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>), 515 (35), 514 (61, *M*<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>–2 H), 501 (100, *M*<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>–CH<sub>3</sub>).

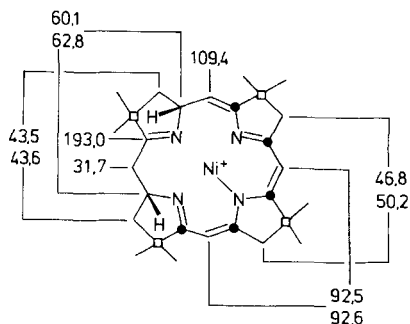
*<sup>13</sup>C-NMR.-Daten:*


**Daten von 7.** Smp. 165°. – UV./VIS.: 285 (3,94)*S*, 306 (4,07), 342 (3,56)*S*, 360 (3,55)*S*, 424 (4,06)*S*, 432 (4,06). – IR.: 1641*m*, 1575*s*, 1535*s*, 1515*s*. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,14, 1,16, 1,18, 1,19, 1,22, 1,23, 1,32 und 1,33 (8*s*, 24 H, 8 CH<sub>3</sub>); 1,52 (*t*, *A* von *ABX*, *J*<sub>AB</sub> ≈ *J*<sub>AX</sub> ≈ 12, 1 H); 1,84 (*d* × *d*, *A'* von *A'B'X'*, *J*<sub>A'B'</sub> = 13, *J*<sub>A'X'</sub> = 3, 1 H); 2,10 (*d* × *d*, *B* von *ABX*, *J*<sub>BX</sub> = 5, 1 H); 2,36 (*d* × *d*, *B'* von *A'B'X'*, *J*<sub>B'X'</sub> = 9, 1 H); 2,50–3,0 (*m*, 6 H) überlagert von 2,91 (*m*, dublettoid, *A''* von *A''B''X*, *J*<sub>A''B''</sub> = 15, *J*<sub>A''X</sub> = 2); 3,35 (*m*, tripletoid, *X*

<sup>22)</sup> UV./VIS. in Äthanol, λ<sub>max</sub> in nm (log $\epsilon$ ), *S* = Schulter. IR. in CHCl<sub>3</sub>,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>, *s*, *m* und *w* bedeuten stark, mittel bzw. schwach. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR. in CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm bezüglich Tetramethylsilan (= 0 ppm). MS.: *m/z* (relative Int. in %). Über experimentelle Details der Herstellung vgl. [1][2].

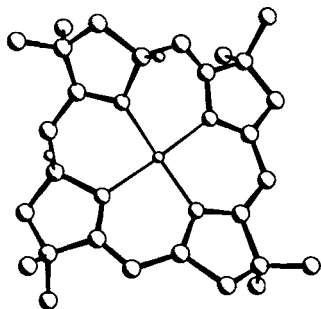
von  $ABA''B''X, J_{B''X}=12, 1 \text{ H}$ ); 4,82 (*m*, doublettoid,  $X'$  von  $A'B'X'$ , 1 H); 4,99 (*d*,  $J=2, 1 \text{ H}$ ); 5,49 (*s*, 1 H); 5,59 (*s*, 1 H) (Interpretation:  $AB=\text{H}_2\text{C}(18)$ ,  $A'B'=\text{H}_2\text{C}(3)$ ,  $A''B''=\text{H}_2\text{C}(20)$ ,  $X=\text{HC}(19)$ ,  $X'=\text{HC}(4)$ ). – MS.: 490 (12), 489 (27), 488 (32,  $M^+-\text{HClO}_4$ ), 487 (55), 486 (35,  $M^+-\text{HClO}_4-2 \text{ H}$ ), 485 (29), 484 (36,  $M^+-\text{HClO}_4-4 \text{ H}$ ), 471 (100,  $M^+-\text{HClO}_4-2 \text{ H}-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten:

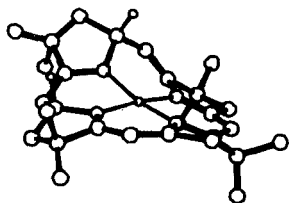
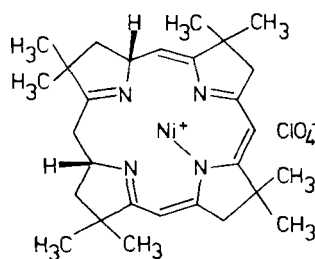


●	176,4	176,0	169,5	163,1
				159,7
□	50,1	49,1	43,5	39,8
CH <sub>3</sub>	29,4	27,5	26,7	25,6
	28,6	27,4	26,0	23,5
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				

*Röntgenstrukturanalyse von 7* (vgl. Fig. 2a und 2b). Orange-rote Kristalle aus Essigsäuremethylester. Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a=10,827(2)$ ,  $b=10,559(8)$ ,  $c=28,83(4)$  Å,  $\beta=96,40(5)^\circ$ ,  $Z=4$ . 4014 Reflexe mit  $2\theta \leq 44^\circ$  ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\sin \theta/\lambda \leq 0,53$ ) gemessen ( $\omega$ -Scan, Scan-Breite  $2,5^\circ$ ), davon nach Datenreduktion 1259 mit  $|F_O| > 3\sigma(F_O)$ . Strukturbestimmung mit Direkten Methoden. «Least-Squares»-Verfeinerung liefert hohe Temperaturfaktoren ( $u > 0,1$ ) für die Atome C(2), C(3), C(4), C(20) sowie die Methylgruppen an C(2), möglicherweise infolge von Fehlordnung durch teilweisen Einbau eines ande-



a) Aufsicht



b) Stereographische Projektion

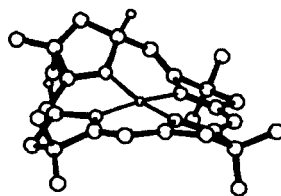


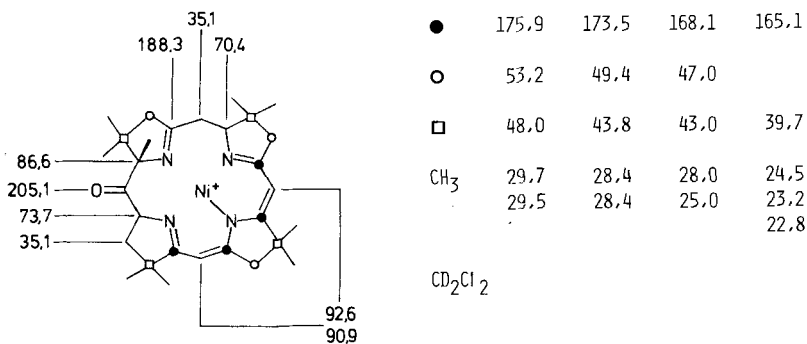
Fig. 2. Röntgenstrukturanalyse von *rac*-Nickel(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethyl-2,3,4,7,8,12,13,18,19,20-decahydro-17 H-porphyrinat-perchlorat (7)

ren Epimeren. Das Perchlorat-Anion sowie eine in den Kristall eingebautes Lösungsmittelmolekel (wahrscheinlich Essigsäuremethylester,  $d_m=1,313 \text{ g cm}^{-3}$  (aus wässriger CsCl-Lösung),  $d_x=1,346 \text{ g cm}^{-3}$  für  $C_{28}H_{39}N_4Ni \cdot ClO_4 \cdot C_3H_6O_2$ ,  $Z=4$ ) sind fehlgeordnet.  $R=0,163$  für 1259 Reflexe und 213 Parameter (Einheitsgewichte). Die Atomkoordinaten sind beim *Cambridge Crystallographic Data Center* deponiert.

*Daten von 8.* Smp.  $182^\circ$ . – UV./VIS.: 268 (4,00), 308 (4,08)S, 319 (4,11), 394 (3,59)S, 445 (3,92), 460 (3,88)S. – IR.: 1635m, 1580s, 1515s. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,05, 1,14, 1,17, 1,27, 1,37 (dreifaches Integral) und 1,49 (6s, 24 H, 8  $\text{CH}_3$ ); 1,67 (m, 1 H); 1,80 ( $d \times d$ , 1 H); 2,13 (m, 1 H); 2,27 ( $d \times d$ , 1 H); 2,5–3,1 (m, 6 H); 3,84 ( $d \times d$ , 1 H); 4,54 (m, 1 H); 5,83 (s, 1 H); 5,87 (s, 1 H); 6,03 (s, 1 H). – MS. (als  $\text{Ph}_4\text{B-Salz}$ ): 490 (28), 489 (28), 488 (66,  $M^+ - \text{HBPh}_4$ ), 473 (100,  $M^+ - \text{HBPh}_4 - \text{CH}_3$ ).

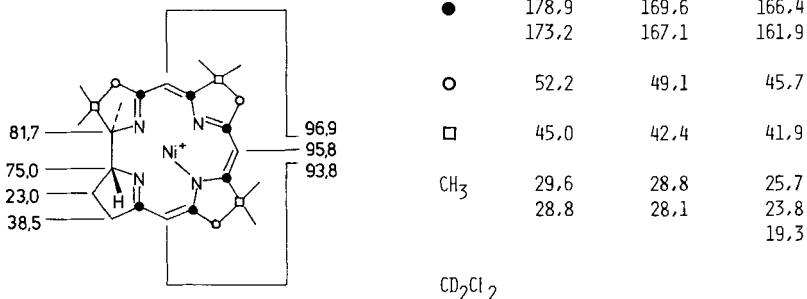
*Daten von 9.* Smp.  $263^\circ$ . – UV./VIS.: 262 (3,98)S, 278 (3,91)S, 300 (3,89), 327 (3,67)S, 342 (3,64)S, 398 (3,93)S, 418 (4,13). – IR.: 1727s, 1630m, 1595s, 1547s, 1505s. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,96, 1,07, 1,18 (doppeltes Integral), 1,25, 1,26 (doppeltes Integral) und 1,33 (6s, 24 H, 8  $\text{CH}_3$ ); 1,75 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,97 ( $d \times d$ , A von ABX,  $J_{AB}=13$ ,  $J_{AX}=9$ , 1 H); 2,43 (m, triplettoid, A' von A'B'X',  $J_{A'B'}=18$ ,  $J_{A'X'}=9,5$ , 1 H); 2,46 und 2,72 (AB-System,  $J_{AB}=17$ , 2 H); 2,66 ( $d \times d$ , B von ABX,  $J_{BX} \approx 2 \text{ Hz}$ , 1 H); 2,77 (s, 2 H); 2,79 (s, 2 H); 3,10 ( $d \times d$ , B' von A'B'X',  $J_{B'X'}=2$ , 2 H); 4,71 (m, dublettoid, X' von A'B'X', 1 H); 5,04 (m, dublettoid, X von ABX, 1 H); 5,36 (s, 1 H); 5,41 (s, 1 H) (Interpretation:  $AB = \text{H}_2\text{C}(18)$ ;  $X = \text{HC}(19)$ ;  $A'B' = \text{H}_2\text{C}(5)$ ,  $X' = \text{HC}(6)$ ). – MS. (als  $\text{BPh}_4\text{-Salz}$ ): 520 (16), 519 (23), 518 (33,  $M^+ - \text{HBPh}_4$ ), 517 (39), 516 (18,  $M^+ - \text{HBPh}_4 - 2 \text{ H}$ ), 501 (100,  $M^+ - \text{HBPh}_4 - 2 \text{ H} - \text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR-Daten}$ :



*Daten von 10.* Smp.  $172^\circ$ . – UV./VIS. ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 243 (4,20), 266 (3,89)S, 274 (3,94)S, 303 (4,34), 316 (4,34), 389 (3,85)S, 412 (4,01)S, 429 (4,10), 451 (3,98)S. – IR.: 1635m, 1590s, 1567s, 1515s. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,18, 1,26 (doppeltes Integral), 1,35, 1,36, 1,38 und 1,41 (6s, 21 H, 7  $\text{CH}_3$ ); 1,89 (m, quintettoid, 1 H); 2,27 (m, 1 H); 2,87 und 3,24 (AB-System,  $J_{AB}=17$ , 2 H); 3,03 (s, 2 H); 3,16 (s, 2 H); 3,26 (m, 2 H); 4,50 (m, triplettoid,  $J \approx 9 \text{ Hz}$ , 1 H); 5,94 (s, 1 H); 6,14 (s, 1 H); 6,18 (s, 1 H). – MS. (als  $\text{BPh}_4\text{-Salz}$ ): 463 (11), 462 (16), 461 (24), 460 (25,  $M^+ - \text{HBPh}_4$ ), 445 (100,  $M^+ - \text{HBPh}_4 - \text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR-Daten}$ :



*Daten von 11.* Smp. 195°. – UV./VIS.: 237 (3,98)S, 260 (3,94)S, 282 (3,95)S, 295 (4,09), 342 (3,50), 386 (4,07)S, 403 (4,26). – IR.: 1662m, 1632m, 1595s, 1550s, 1510s. – <sup>1</sup>H-NMR.: 0,95, 1,12, 1,20, 1,22, 1,25, 1,30 und 1,39 (7s, 21 H, 7 CH<sub>3</sub>); 1,73 (m, quintettoid, 1 H); 2,03 (m, quintettoid, 1 H); 2,50 (d × d, A von ABX, J<sub>AB</sub> = 17, J<sub>AX</sub> = 13, 1 H); 2,62–3,10 (m, 8 H); 3,50 (d, J = 19, 1 H); 3,74 (d, br., X von ABX, J<sub>BX</sub> = 3, 1 H); 4,19 (d × d, 1 H); 5,44 (s, 1 H); 5,61 (s, 1 H) (Interpretation: AB = H<sub>2</sub>C(5), X = HC(6)). – MS.: 464 (10), 463 (19), 462 (28, M<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>), 461 (34), 460 (28, M<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>–2 H), 445 (100, M<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>–2 H–CH<sub>3</sub>).

*Daten von 12.* Smp. > 240° (Zers.). – UV./VIS.: 240 (3,96)S, 260 (3,95), 283 (3,95)S, 295 (4,09), 343 (3,46), 386 (4,05)S, 404 (4,27). IR.: 1665m, 1631m, 1595s, 1545s, 1507s. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,09, 1,11 (doppeltes Integral), 1,15, 1,26, 1,28 und 1,29 (6s, 21 H, 7 CH<sub>3</sub>); ca. 1,55 (m, überlagert von δ(H<sub>2</sub>O?)); 1,74 (m, 1 H); 2,18 (d × d, A von ABX, J<sub>AB</sub> = 12, J<sub>AX</sub> = 6, 1 H); 2,27 (m, 1 H); 2,46 (m, tripletoid, A' von A'B'X, J<sub>A'B'</sub> = 17, J<sub>A'X</sub> = 12); 2,61 und 2,96 (AB-System, J<sub>AB</sub> = 17, je 1 H); 2,78 und 2,82 (AB-System, J<sub>AB</sub> = 17, 2 H); 3,04 (doublettoid, B' von A'B'X, J<sub>B'X</sub> ≈ 3, 1 H); 3,13 (m, 1 H); 3,49 (m, 1 H); 4,05 (m, X von ABA'B'X, 1 H); 4,53 (m, 1 H); 5,44 (s, 1 H); 5,49 (s, 1 H) (Interpretation: AB = H<sub>2</sub>C(13), A'B' = H<sub>2</sub>C(15), X = HC(14)). – MS.: 464 (10), 463 (21), 462 (30, M<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>), 461 (46), 460 (22, M<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>–2 H), 445 (100, M<sup>+</sup>–HClO<sub>4</sub>–2 H–CH<sub>3</sub>).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Fässler, Diss. ETHZ (in Vorbereitung).
- [2] P. M. Müller, «Corphin: ein neuartiges porphinoïd-corrinoïdes Ligandensystem», Diss. ETHZ Nr. 5135, Juris Druck + Verlag, Zürich 1973.
- [3] A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher & A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 80, 622 (1968); *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* 7, 623 (1968).
- [4] P. M. Müller, S. Farooq, B. Hardegger, W. S. Salmond & A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 85, 954 (1973); *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* 12, 914 (1973).
- [5] E. Götschi, W. Hunkeler, H. J. Wild, P. Schneider, W. Fuhrer, J. Gleason & A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 85, 950 (1973); *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* 12, 910 (1973).
- [6] P. Wehrli, «Versuche zur Synthese von Corphin-Komplexen», Diss. ETHZ Nr. 4043, Juris Druck + Verlag, Zürich 1967.
- [7] E. Götschi, «Über den Aufbau corrinoïder Systeme mit der Sulfidkontraktionsmethode», Diss. ETHZ Nr. 4986, Juris Druck + Verlag, Zürich 1973.
- [8] R. V. Stevens, C. G. Christensen, R. M. Cory & E. Thorsett, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5940 (1975).
- [9] H. H. Inhoffen, *Pure Appl. Chem.* 17, 443 (1968); H. H. Inhoffen & N. Müller, *Tetrahedron Lett.* 37, 3209 (1969).
- [10] J. Löliger, Diss. Universität Fribourg 1971; J. Löliger & R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* 60, 2644 (1977).
- [11] C. E. Brown, J. J. Katz & D. Shemin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 69, 2585 (1972); C. E. Brown, D. Shemin & J. J. Katz, *J. Biol. Chemistry* 248, 8015 (1973).
- [12] A. F. Scott, C. A. Townsend, K. Okada, M. Kajiwara, P. J. Whitman & R. J. Cushley, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8267 (1972) und 96, 8069 (1974).
- [13] a) V. Rasetti, A. Pfaltz, Ch. Kratky & A. Eschenmoser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78, 16 (1981); b) V. Rasetti, K. Hilpert, A. Pfaltz & A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 93, 1108 (1981); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* 20, 1058 (1981).
- [14] L. Mombelli, C. Nussbaumer, H. Weber, G. Müller & D. Arigoni, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78, 11 (1981).
- [15] A. R. Battersby, M. J. Bushell, C. Jones, N. G. Lewis & A. Pfenninger, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78, 13 (1981).
- [16] J. E. Johansen, V. Piermattie, Ch. Angst, E. Diener, Ch. Kratky & A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 93, 273 (1981); *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* 20, 261 (1981).
- [17] R. Schwesinger, R. Waditschatka, J. Rigby, W. B. Schweizer, E. Zass & A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 65, 600 (1982).

- [18] *A. Pfaltz, B. Jaun, A. Fässler, A. Eschenmoser, R. Jaenchen, H. H. Gilles, G. Diekert & R. K. Thauer*, *Helv. Chim. Acta* 65, 828 (1982).
- [19] *R. P. Gunsalus & R. S. Wolfe*, *FEMS Microbiol. Lett.* 3, 191 (1978); *W. B. Whitman & R. S. Wolfe*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 92, 1196 (1980).
- [20] a) *G. Diekert, B. Klee & R. K. Thauer*, *Arch. Microbiol.* 124, 103 (1980); b) *R. K. Thauer, G. Diekert & P. Schönheit*, *Trends Biochem. Sci.* 1980, 304; c) *R. K. Thauer*, *Zentralbl. Bakteriol., Mikrobiol. Hyg., Abt. 1, Orig. C*, im Druck.
- [21] *A. Eschenmoser*, *Pure Appl. Chem.* 7, 297 (1963); *A. Eschenmoser, R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro & H. Gschwend*, *Proc. Royal Soc. A288*, 306 (1965).
- [22] *A. Eschenmoser*, *Chem. Soc. Rev.* 5, 377 (1976); *M. Gardiner & A. J. Thomson*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, 820.
- [23] *R. Bonnett*, in: «The Porphyrins», Vol. 1, Hrsg. D. Dolphin, Academic Press, New York 1978, S. 1.
- [24] *H. J. Wild*, «Die Synthese von Corrin-Komplexen durch photochemische A/D-Cycloisomerisierung», Diss. ETHZ Nr. 4848, Juris Druck + Verlag, Zürich 1972.
- [25] *A. Pfaltz, N. Bühler, R. Neier, K. Hirai & A. Eschenmoser*, *Helv. Chim. Acta* 60, 2653 (1977).
- [26] *A. Pfaltz*, «Nicht-photochemische (A→D)-Ringschlüsse zu Corrin-Komplexen», Diss. ETHZ Nr. 6184, Juris Druck + Verlag, Zürich 1978.
- [27] *E. Bertele, H. Boos, J. D. Dunitz, F. Elsinger, A. Eschenmoser, I. Felner, H. P. Gribi, H. Gschwend, E. F. Meyer, M. Pesaro & R. Scheffold*, *Angew. Chem.* 76, 393 (1964); *ibid. Int. Ed. Engl.* 3, 490 (1964).
- [28] a) *A. J. Thomson*, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2780 (1969); b) *B. G. Anex & R. Eckhardt* (zitiert in a); c) *R. Eckert & H. Kuhn*, *Z. Elektrochem.* 64, 356 (1960).
- [29] *R. A. Firth, H. A. O. Hill, J. M. Pratt, R. J. P. Williams & W. R. Jackson*, *Biochemistry* 6, 2178 (1967); *J. M. Pratt*, «Inorganic Chemistry of Vitamin B<sub>12</sub>», Academic Press, New York 1972, S. 57 ff.
- [30] *P. Löliger*, «Darstellung eines die Ringe B und C umfassenden Zwischenprodukts zur Synthese von Vitamin B<sub>12</sub>», Diss. ETHZ Nr. 4074, Juris Druck + Verlag, Zürich 1968.
- [31] *I. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesaro, D. Bormann, E. L. Winnacker & A. Eschenmoser*, *Angew. Chem.* 79, 863 (1967); *ibid. Int. Ed. Engl.* 6, 864 (1967). *Exper. Details in: E. L. Winnacker*, «Ligandreaktivität synthetischer Cobalt(III)-corrin-Komplexe», Diss. ETHZ Nr. 4177, Juris Druck + Verlag, Zürich 1968.
- [32] a) *A. W. Johnson & W. R. Overend*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans* 1972, 2681; b) *A. W. Johnson, W. R. Overend & A. L. Hamilton*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans* 1973, 991.
- [33] *B. Kräutler*, «Eine elektrochemische Redox-Simulation der lichtinduzierten A/D-Secocorrin→Corrin-Cycloisomerisierung», Diss. ETHZ Nr. 5877, Juris Druck + Verlag, Zürich 1977.
- [34] *J. E. Johansen, Ch. Angst, Ch. Kratky & A. Eschenmoser*, *Angew. Chem.* 92, 141 (1980); *ibid. Int. Ed. Engl.* 19, 141 (1980); *P. Naab, R. Lattmann, Ch. Angst & A. Eschenmoser*, *Angew. Chem.* 92, 143 (1980); *ibid. Int. Ed. Engl.* 19, 143 (1980).
- [35] *V. Rasetti, B. Kräutler, A. Pfaltz & A. Eschenmoser*, *Angew. Chem.* 89, 475 (1977); *ibid. Int. Ed. Engl.* 16, 459 (1977).